

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月20 日 (20.10.2005)

PCT

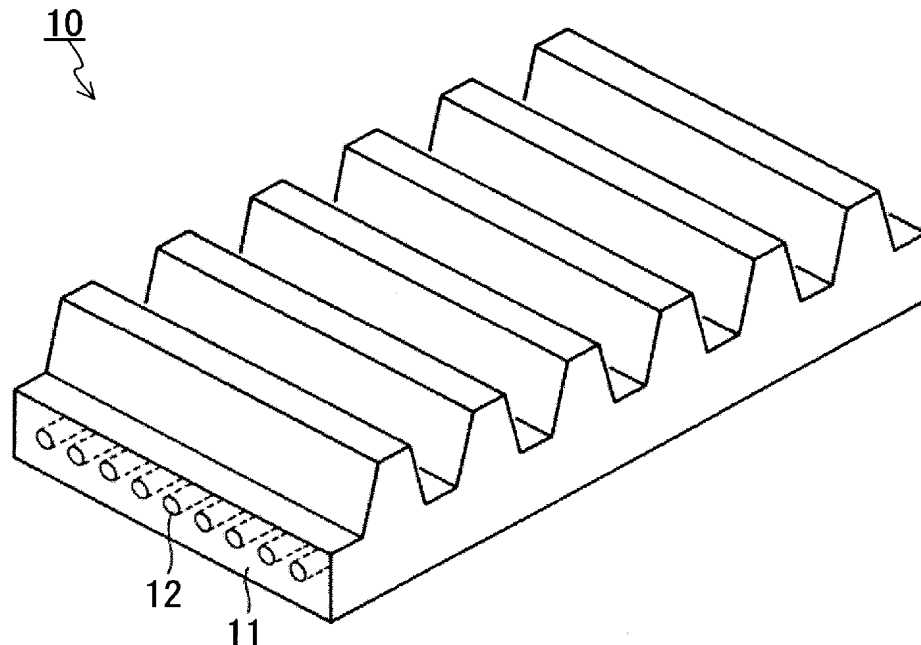
(10) 国際公開番号
WO 2005/098123 A1

- (51) 国際特許分類: **D06M 15/41**,
C08L 9/04, 61/04, D02G 3/48, D06M 15/693, D07B 1/16
// D06M 101:00, 101:36, 101:40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005564
- (22) 国際出願日: 2005 年3 月25 日 (25.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-097958 2004 年3 月30 日 (30.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1 番7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶原啓介 (KAJIHARA, Keisuke) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1 番7 号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 水越直哉 (MIZUKOSHI, Naoya) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1 番7 号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4 丁目3 番1 号トモエマリオンビル7 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR CORD COATING, CORD FOR RUBBER REINFORCEMENT MADE WITH THE SAME, AND RUBBER PRODUCT MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: コード被覆用組成物、それを用いたゴム補強用コード、およびそれを用いたゴム製品



(57) Abstract: A composition for cord coating which comprises, on a solid basis, 30-95 mass% latex of a first rubber, 0.01-30 mass% phenolic resin, and 2-15 mass% water-soluble resorcinol/formaldehyde condensate, the first rubber being a highly saturated nitrile polymer rubber having an iodine value of 120 or lower and the water-soluble condensate being of the novolak type.

[続葉有]

WO 2005/098123 A1



SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明のコード被覆用組成物は、第1のゴムのラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシン-ホルム
アルデヒドの水溶性縮合物とを、固形分に占める割合が、第1のゴムが30～95質量%、フェノール樹脂が0.
01～30質量%、上記水溶性縮合物が2～15質量%となるように含み、第1のゴムが、ヨウ素価が120以下
のニトリル基含有高飽和重合体ゴムであり、上記水溶性縮合物がノボラック型の縮合物である。

明 細 書

コード被覆用組成物、それを用いたゴム補強用コード、およびそれを用いたゴム製品

技術分野

[0001] 本発明は、コード被覆用組成物、それを用いたゴム補強用コード、およびそれを用いたゴム製品に関する。

背景技術

[0002] ゴムベルト等のゴム製品の補強材として、ガラス繊維やアラミド繊維といった補強用繊維を用いたコードが用いられている。また、自動車の内燃機関のカムシャフト駆動に使われる歯付きベルトは、適切なタイミングを維持するために、高度な寸法安定性が要求されている。さらに、近年はカムシャフト駆動だけでなく、インジェクションポンプの駆動や産業機械の動力伝達といった高い負荷がかかる用途に用いるために、高い強度や高い弾性力が要求されている。

[0003] これらのゴム製品は、屈曲応力を繰り返し受けるため、屈曲疲労を生じて性能が低下するとともに、補強材とそれが埋め込まれたゴムとの間で剥離が生じる場合がある。また、補強用コードが摩耗し、強度低下が生じやすい。このような現象は、熱および水分によって加速される傾向にある。このため、補強用コードには種々の処理剤が塗布されている。

[0004] この処理剤としては、様々なものが提案されている。例えば、特開昭63-270877号公報では、レゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物およびヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムを主成分とする組成物が提案されている。

[0005] 特開平6-212572号公報では、レゾルシン-ホルムアルデヒド水溶性縮合物とヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスとを主成分とする処理剤が提案されている。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスは、乳化重合法で得られたニトリル基含有不飽和共重合体を、水素処理することによって得たものである。

[0006] 特開平8-120573号公報では、レゾルシン-ホルムアルデヒド水溶性縮合物と、ヨ

ウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体と、メタアクリル酸塩とを含む処理剤が提案されている。

[0007] 特開平8-333564号公報には、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスに、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂と芳香族系エポキシ樹脂とを配合した接着剤組成物が提案されている。

[0008] 上述した従来の処理剤によって、補強用コードの耐熱性が改善される。しかし、ゴムベルトが使用される温度は、低温域から高温域まで幅広い。また、室温における耐屈曲疲労性や寸法安定性も、補強用コードに求められる重要な特性である。

[0009] ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体を含む処理剤を用いることによって、高い耐熱性が得られる。しかし、従来の処理剤は、補強用コードを構成する繊維同士の擦れ合いによる接着強度の低下および摩耗劣化に対する耐性が、充分ではなかった。

[0010] 一方、ビニルピリジン-ブタジエン-スチレンターポリマーラテックスを用いた処理剤は、補強用コードを構成する繊維同士の擦れ合いによる摩耗劣化には強く、室温での耐屈曲疲労性や寸法安定性は良好である。しかし、高温雰囲気下では、ポリマーが熱劣化で硬化するため、耐屈曲疲労性が低下する場合がある。

発明の開示

[0011] 本発明は、室温および高温での屈曲に対する耐性が高く且つ寸法安定性が高い補強用コードを構成できるコード被覆用組成物を提供することを目的の1つとする。また、本発明は、その組成物を用いた補強用コード、およびそのコードで補強されたゴム製品を提供することを目的の1つとする。

[0012] 上記目的を達成するために、本発明のコード被覆用組成物は、第1のゴムのラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシン-ホルムアルデヒドの水溶性縮合物とを、固形分に占める割合が、

前記第1のゴム 30～95質量%

前記フェノール樹脂 0.01～30質量%

前記水溶性縮合物 2～15質量%

となるように含み、

前記第1のゴムが、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムであり、前記水溶性縮合物がノボラック型の縮合物である。なお、「固形分」とは、溶媒や分散媒を除く成分を意味する。

- [0013] また、本発明のゴム補強用コードは、補強用繊維と前記補強用繊維を覆うように形成された被膜とを備え、前記被膜がコード被覆用組成物で形成された被膜であり、前記コード被覆用組成物は、第1のゴムのラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシンーホルムアルデヒドの水溶性縮合物とを、固形分に占める割合が、

前記第1のゴム 30～95質量%

前記フェノール樹脂 0.01～30質量%

前記水溶性縮合物 2～15質量%

となるように含み、

前記第1のゴムが、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムであり、前記水溶性縮合物がノボラック型の縮合物である。

- [0014] また、本発明のゴム製品は、上記本発明のゴム補強用コードで補強されたゴム製品である。

- [0015] 補強用コードの被膜の形成に本発明の組成物(接着剤)を用いることによって、マトリクスとなるゴムと補強用コードとを、強力に接着できる。また、この組成物を用いて被覆された補強用コードは、寸法安定性と、室温および高温における耐屈曲疲労性に優れている。そのため、本発明の補強用コードは、広範囲な温度条件で屈曲応力を受けるような用途、例えば自動車用タイミングベルトの補強用コードに適している。

- [0016] 本発明の組成物で被覆された補強用コードを用いることによって、室温雰囲気での耐屈曲疲労性および寸法安定性が高く、且つ高温雰囲気での耐屈曲疲労性が高いゴム製品が得られる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明のゴム製品の一例を模式的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 以下、本発明の実施形態について例を挙げて説明する。なお、本発明は以下の例に限定されない。

[0019] <コード被覆用組成物>

コードを被覆するための本発明の組成物は、第1のゴムのラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシン-ホルムアルデヒドの水溶性縮合物とを、固形分に占める割合が、

第1のゴム 30〜95質量%

フェノール樹脂 0.01〜30質量%

水溶性縮合物 2〜15質量%

となるように含む。第1のゴムは、ヨウ素価が120以下で、ニトリル基(-CN)を含有する高飽和重合体ゴムである。レゾルシン-ホルムアルデヒドの水溶性縮合物(以下、「R-F縮合物」という場合がある)はノボラック型の縮合物である。このような組成物(処理剤)を用いることによって、特性が高い補強用コードが得られる。

[0020] (第1のゴム)

第1のゴムのヨウ素価が120以下であることが、被覆用組成物の耐熱性の観点から必要である。好ましいヨウ素価としては0〜100であり、より好ましくは0〜50である。なお、ヨウ素価は、日本工業規格(JIS)のK-0070-1992に従って求めた値である。

[0021] 被覆用組成物の固形分に占める第1のゴムの割合は、30〜95質量%の範囲であり、好ましくは40〜90質量%の範囲であり、特に好ましくは60〜85質量%の範囲である。この割合が、30質量%未満であると、コードの耐熱性が十分に向上しない。この割合が95質量%を超えると、必須成分であるR-F縮合物の相対的な割合が減るので、ゴムとの接着性が低下する。

[0022] 第1のゴムのラテックスは、1種類のゴムのラテックスであってもよいし、複数種のゴムのラテックスを混合したラテックスであってもよい。第1のゴムとしては、以下のものが例示できる。

(1) ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソプレン-アクリロニトリル共重合体ゴムなどを水素化したもの；

(2) ブタジエン-メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合体ゴムなど、およびこれらを水素化したもの；

(3) ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-エトキシエチル

アクリレート-ビニルクロロアセテート-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-エトキシエチルアクリレート-ビニルノルボルネン-アクリロニトリル共重合体ゴム。

[0023] なお、これらのゴムは、通常の重合手法や通常の水素化法によって得られる。第1のゴムのラテックスの好ましい一例は、水素化ニトリルゴムのラテックスであり、たとえば日本ゼオン製のZetpol2020(商品名、ヨウ素価28)である。

[0024] (フェノール樹脂)

フェノール樹脂は、必須の成分であり、コードの擦れ合いによる摩耗劣化の防止のため、およびコードの接着力向上のために添加される。本発明のフェノール樹脂は、たとえば、フェノールとホルムアルデヒドとを反応させることによって得られるフェノール樹脂であってもよいし、フェノール類とホルムアルデヒドとを反応させることによって得られるフェノール樹脂であってもよい。

[0025] フェノール樹脂は、フェノールまたはフェノール類とホルムアルデヒドとを、酸触媒で反応させることによって得られるノボラック型のフェノール樹脂であってもよい。また、フェノール樹脂は、フェノールまたはフェノール類とホルムアルデヒドとを、アルカリ触媒で反応させることによって得られるレゾール型のフェノール樹脂であってもよい。ノボラック型のフェノール樹脂を用いることによって、フェノール樹脂からのアルカリ成分の発生を抑制できる。

[0026] 被覆用組成物の固形分に占めるフェノール樹脂の割合は、0.01〜30質量%の範囲であり、好ましくは0.03〜20質量%の範囲であり、たとえば7質量%〜20質量%の範囲である。フェノール樹脂の割合が0.01質量%未満の場合は、ゴムとの接着力が高い被膜を形成できない。一方、その割合が30質量%を超える場合は、被覆用組成物によって形成される被膜が硬くなりすぎ、補強用コードの耐屈曲疲労性が低下する。

[0027] なお、本発明の被覆用組成物は、フェノール樹脂に加えて、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂およびエポキシ樹脂といった樹脂を含んでもよい。

[0028] (レゾルシン-ホルムアルデヒドの水溶性縮合物)

本発明の被覆用組成物において、R-F縮合物は、ゴムとの接着性を得るために必須の成分である。

- [0029] 被覆用組成物の固形分に占めるR-F縮合物の割合は、2〜15質量%の範囲であり、より好ましくは3〜12質量%の範囲である。R-F縮合物の割合が2質量%未満の場合は、ゴムとの接着性が高い被膜を形成できない。一方、その割合が15質量%を超える場合には、被覆用組成物によって形成される被覆が硬くなりすぎ、補強用コードの耐屈曲疲労性が低下する。
- [0030] 本発明に用いられるR-F縮合物は、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸触媒で反応させることによって得られるノボラック型の付加縮合物である。特に、レゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)とを、R:F=2:1〜1:3のモル比で反応させて得られる縮合物が好ましい。
- [0031] ノボラック型のR-F縮合物は、レゾール型のR-F縮合物に比べて、重合度が高いため、より緻密な膜を形成できる。そのため、ノボラック型のR-F縮合物を用いることによって、耐環境性が高い被膜を形成できる。
- [0032] また、レゾール型のR-F縮合物にはヒドロキシル基が多数存在するとともに、アルカリ成分が残留している。このため、補強用繊維としてガラス繊維を用いるとともにレゾール型のR-F縮合物を用いた場合には、高温時にガラス繊維が浸食されやすい。そのため、補強用繊維としてガラス繊維を用いる場合には、ノボラック型のR-F縮合物を用いることが特に重要である。
- [0033] (第2のゴムのラテックス)
本発明の組成物は、第1のゴムとは異なる第2のゴムのラテックスを含んでもよい。第2のゴムのラテックスは必須ではないが、コードの柔軟性やコードーベルト間の接着力が要求される場合には、含ませることが好ましい。本発明の組成物が第2のゴムを含む場合、組成物の固形分に占める第2のゴムの割合は、好ましくは60質量%以下であり、より好ましくは50質量%以下であり、たとえば5質量%〜50質量%の範囲である。この割合が60質量%を超えると、十分な耐熱性および耐屈曲性が得られない場合がある。
- [0034] 第2のゴムのラテックスは、ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジン-ブタジエーン-スチレンターポリマーラテック、イソプレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロロス

ルホン化ポリエチレンラテックス、およびヨウ素価が120を超えるアクリロニトリルブタジエン共重合体ラテックスからなる群より選ばれた少なくとも1種のラテックスであってもよい。

[0035] 本発明の被覆用組成物は、必要に応じて、pHを調整するための塩基、例えばアンモニアを含有してもよい。さらに、本発明の被覆用組成物は、安定剤、増粘剤、老化防止剤といった添加剤を含有してもよい。

[0036] また、本発明の組成物の溶媒(分散媒)は、たとえば水であるが、水に加えてメタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトンなどのケトン類などを含んでもよい。溶媒の量によって、組成物の粘度を変化させることができる。本発明の組成物は、上記成分を混合することによって調製できる。

[0037] <ゴム補強用コード>

ゴムを補強するための本発明のコードは、補強用繊維と補強用繊維を覆うように形成された被膜とを備える。その被膜は、上述した本発明のコード被覆用組成物で形成された被膜である。コード被覆用組成物については、上述したため重複する説明は省略する。

[0038] 本発明の補強用コードでは、被膜の質量が、補強用繊維の質量の5〜40%の範囲にあることが好ましく、10〜35%の範囲にあることがより好ましい。被膜の割合が低すぎると、被膜による補強用コードの被覆量が不十分となる。また、この割合が高すぎると、被膜による補強用コードの被覆量の制御が難しくなり、均一な被覆とすることが困難になる。被膜による補強用コードの被覆量は、繊維の種類によって適切に設定する必要がある。例えば、ガラス繊維の場合、被膜の質量が、補強用繊維の質量の5〜35%の範囲にあることが好ましい。

[0039] 上記本発明の補強用コードでは、補強用繊維が、ガラス繊維、アラミド繊維および炭素繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の繊維であってもよい。これらの繊維は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。なお、補強用繊維はこれらの繊維に限定されず、ゴム製品の補強に必要な強度を有する他の繊維を用いてもよい。

[0040] 補強用繊維の中でも、ガラス繊維は、耐屈曲疲労性および寸法安定性が高いとい

う利点を有する。本発明の組成物では、酸触媒によって形成されるノボラック型のR-F縮合物を用いているため、ガラス繊維を用いた場合でも、ガラス繊維の劣化が少ない。

- [0041] 補強用繊維は、複数のフィラメントを束ねたものであってもよい。複数のフィラメントは、撚られていてもよいし、撚られていなくてもよい。また、補強用繊維は、複数の繊維を束ねたものであってもよい。複数の繊維は、撚られていてもよいし、撚られていなくてもよい。補強用繊維がガラス繊維の場合、通常50本〜2000本程度のフィラメントが束ねられて1本のガラス繊維が構成される。本発明の補強用コードの一例では、そのガラス繊維を、たとえば1本〜100本束ねて用いられる。
- [0042] 本発明の補強用コードは、上記被膜がさらに他の被膜で覆われていてもよい。他の被膜は、補強用コードによって補強されるゴム(マトリクスゴム)と補強用コードとの接着性を高めるために形成される。他の被膜の材料は、マトリクスゴムの種類に応じて選択され、公知の材料を適用できる。たとえば、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)と架橋剤とを含む組成物を適用できる。
- [0043] 本発明のゴム補強用コードの製造方法の一例を、以下に説明する。
- [0044] まず、上述した被覆用組成物(液体)に補強用繊維を浸漬したのち、過剰の液体を除去して繊維の表面を組成物で被覆する。次に、組成物から溶媒を除去し、繊維を覆う被膜を形成する。溶媒の除去は、任意の方法で行うことができ、たとえば、自然乾燥、減圧乾燥、加熱乾燥などで行ってもよい。
- [0045] なお、補強用繊維には、紡糸時に施された収束剤が塗布されていてもよい。また、補強用繊維には、被覆用組成物との馴染みをよくするためや、被覆用組成物との接着性をよくするために、前処理剤が塗布されていてもよい。
- [0046] 次いで、被覆用組成物によって被覆された繊維を所望の本数集めて、撚りを施して、補強用コードを得る。補強用繊維の合糸および撚糸に用いる装置に特に限定はなく、たとえば、リング撚糸機やフライヤー撚糸機、撚り線機等が使用できる。その際の撚り数は、使用する繊維に応じて設定することが好ましい。例えば、ガラス繊維コードの場合、0.25回/25mm〜10.0回/25mmの撚り数が好適である。さらに、コードの太さや仕様に合わせて、合糸段階を何回かに分けて撚りをかけてもよい。撚りの

方向に限定はない。ガラス繊維コードの場合、合糸を2段階に分けて繊維コードを形成することが好ましい。具体的には、ガラス繊維を数本束ねて下撚りすることによって子縄を作り、この子縄を数本束ねて上撚りすることによって繊維コードを得ることが好ましい。

[0047] <ゴム製品>

本発明のゴム製品は、本発明のゴム補強用コードで補強されたゴム製品である。ゴム製品の種類に限定はなく、たとえば、歯付ベルト、Vベルトなどのベルト類、タイヤ、ゴムホースなどが挙げられる。補強用コードは、ゴム製品のゴム部に埋め込まれるか、ゴム部の表面に配置される。補強用コードを配置する方法に特に限定はない。たとえば、加硫前のゴム部に補強用コードを埋め込んだのち、ゴム部を加硫することによってゴム部が補強用コードで補強される。

[0048] ゴム部のゴムに特に限定はなく、たとえば、クロロプレンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、ハイパロンゴムが挙げられる。これらの中でも、本発明のゴム補強用コードは、水素化ニトリルゴムからなるゴム部の補強に好ましく用いられる。

[0049] 本発明の歯付ベルトの一例を図1に模式的に示す。図1の歯付ベルト10は、ゴム部11とゴム部に埋め込まれた補強用コード12とを備える。なお、図1に示した構成は一例であり、本発明はこれに限定されない。

[0050] [実施例]

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例において、ニトリル基含有高飽和重合体には、日本ゼオン株式会社製のZetpol2020(ヨウ素価28)を用いた。また、フェノール樹脂には、吉村油化学株式会社のユカレジ KE912-1(ノボラック型のフェノール樹脂のエマルジョン)を用いた。実施例1-5および比較例1-4のR-F縮合物には、酸触媒の存在下においてレゾルシンとホルムアルデヒドとを1:1のモル比で反応させて得られたノボラック型の縮合物を用いた。また、比較例5のR-F縮合物には、アルカリ触媒の存在下においてレゾルシンとホルムアルデヒドとを1:1のモル比で反応させて得られたレゾール型の縮合物を用いた。

[0051] (実施例1-5)

直径9 μ mの無アルカリガラスのフィラメントを紡糸し、これを集束剤によって集束して33.7テックスのガラス繊維を得た。このガラス繊維を3本合糸し、表1に示す被覆用組成物(固形分含有量30質量%)を含浸させ、さらに熱処理してガラス繊維コードを得た。なお、被覆用組成物は、pH調整のためのアンモニア水(NH_4OH)と、溶媒としての水を含んでいる。被覆用組成物の塗布量は、それによって形成される被膜の質量が、ガラス繊維の質量の20%となるように調整した。以下の表1には、組成物の配合量(質量部)とともに、固形分の質量比(質量%)も示す。

[0052] [表1]

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
A成分(質量部) (固形分質量%)	49.5 (66)	65.0 (86)	30.0 (40)	57.0 (77)	46.0 (60)
B成分(質量部) (固形分質量%)	16.5 (22)	1.0 (1)	36.0 (48)	13.0 (17)	12.5 (16)
C成分(質量部) (固形分質量%)	4.5 (7)	4.5 (7)	4.5 (7)	0.5 (1)	12.0 (19)
D成分(質量部) (固形分質量%)	3.0 (5)	3.0 (5)	3.0 (5)	3.0 (5)	3.0 (5)
NH_4OH 水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
A成分:ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックス(固形分40質量%含有) B成分:ビニルピリジン-ブタジエンスチレンターポリマーラテックス(固形分40質量%含有) C成分:フェノール樹脂(固形分50質量%含有) D成分:R-F縮合物(固形分50質量%含有、ノボラック型)					

[0053] 次に、上記ガラス繊維コードを2.0回/25mmの割合で下撚りした。次に、下撚りされたガラス繊維コードを11本束ね、2.0回/25mmの割合で上撚りした。このようにして、実施例1〜5のゴム補強用コードを作製した。

[0054] (実施例6)

実施例1で得たゴム補強用コードに、さらに表2に示す組成を有する第2の被覆用組成物(液体)を塗布して乾燥させ、実施例6のゴム補強用コードを得た。なお、補強用コードに対する第2の被覆用組成物の被覆量(固形分)は、5質量%とした。

[0055] [表2]

成分	配合比(質量部)
メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)	4. 5
CSM	5. 25
p-ジニトロソベンゼン	2. 25
カーボンブラック	3. 0
キシレンとトリクロルエチレンの混合溶媒 (キシレンとトリクロルエチレンの混合比(質量比)=1. 5:1. 0)	85. 0

[0056] (特性評価)

以下の表3に示す配合で形成されたマトリクスゴムシート(幅10mm、長さ300mm、厚さ1mm)を2枚用意した。1枚のマトリクスゴムシートの上に、長さ300mmの実施例の補強用コードを1本配置し、その上にもう1枚のマトリクスゴムシートを重ねた。そして、これらの上下両面からゴムシートを150℃で20分間プレス加硫した。このようにして、帯状の試験片を作製した。

[0057] [表3]

成分	配合比(質量部)
水素化アクリルニトリル-ブタジエンゴム	100
亜鉛華1号	5
ステアリン酸	1. 0
HAFカーボン	60
トリオクチルトリメリテイト	10
4,4-(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	1. 5
2-メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩	1. 5
硫黄	0. 5
テトラメチルチウラムスルフィド	1. 5
シクロヘキシル-ベンゾチアジルスルフェンアミド	1. 0

[0058] 次に、屈曲試験機によって試験片を繰り返し屈曲させ、屈曲疲労に対する耐性を評価した。屈曲試験は、試験片を20, 000回往復運動させて屈曲させることによって行った。屈曲試験は、室温雰囲気下と140℃の雰囲気下とで行った。この屈曲試験の前後における引張強度(コード1本あたり)を測定した。そして、試験前の引張強度に対する試験後の引張強度の割合を、強度保持率(%)として算出した。この強度保持率の値が高いほど、耐屈曲疲労性が高いことを示す。

[0059] また、屈曲試験の前後において、補強用コードに対して400Nの負荷を与え、その

ときの伸び(%)をそれぞれ測定した。この伸びが小さいほど、寸法安定性に優れていることを示す。さらに、屈曲試験前の伸びに対する屈曲試験後の伸びの変化率も算出した。

[0060] また、表2に示した成分を有するマトリクスゴムシート上に、長さ200mmの補強用コードを、幅25mmとなるように並べ、150℃で20分間プレス加硫して、試験片を得た。次に、マトリクスゴムから補強用コードを剥離して、接着強度を測定した。この接着強度は、幅25mmの試験片における値である。これらの評価結果を表4に示す。なお、表4には、補強用コードの番手(1000メートルあたりの質量)および径、補強用コード単体の強度も示す。

[0061] [表4]

	番手 (g/1000)	コード径 (mm)	強度 (N)	強度保 持率(%) RT/140	屈曲前 の負荷 伸び(%) RT/140	屈曲後 の負荷 伸び(%) RT/140	伸び変 化率(%) RT/140	接着 強度 (N/25mm)
実施例1	1430	1.05	880	81/62	1.6	1.6/1.6	0/ 0	219
実施例2	1450	1.09	870	89/62	1.5	1.6/1.7	7/13	191
実施例3	1440	1.04	900	53/59	1.5	1.4/1.6	-7/ 7	197
実施例4	1460	1.06	880	82/60	1.6	1.8/1.8	13/13	177
実施例5	1440	1.08	890	75/60	1.6	1.6/1.5	0/-6	216
実施例6	1450	1.09	920	85/88	1.6	1.6/1.6	0/ 0	241
RT: 室温での試験結果、140: 140℃での試験結果 負荷伸び: コードに対して400Nの負荷を与えたときの伸び 伸び変化率(%) : {(屈曲試験前の伸び(%) / 屈曲試験後の伸び(%)) - 1} × 100								

[0062] (比較例1〜5)

比較例1〜5では、表1の組成を有する被覆用組成物の代わりに表5の組成を有する被覆用組成物を用いたことを除き、実施例1と同様の方法で補強用コードを作製した。なお、R-F縮合物は、比較例1〜4ではノボラック型のものを用い、比較例5ではレゾール型のものを用いた。

[0063] [表5]

成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
A成分(質量部) (固形分質量%)	71.5 (97)	0.0 (0)	10.0 (13)	58.0 (77)	49.5 (66)
B成分(質量部) (固形分質量%)	0.0 (0)	49.5 (62)	56.0 (75)	13.5 (20)	16.5 (22)
C成分(質量部) (固形分質量%)	0.0 (0)	21.0 (33)	4.5 (7)	0.0 (0)	4.5 (7)
D成分(質量部) (固形分質量%)	2.0 (3)	3.0 (5)	3.0 (5)	2.0 (3)	3.0 (5)
NH ₄ OH水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
A成分: ニトリル基含有高飽和重合体ゴムラテックス(固形分40質量%含有) B成分: ビニルピリジン-ブタジエンスチレンターポリマーラテックス(固形分40質量%含有) C成分: フェノール樹脂(固形分50質量%含有) D成分: R-F縮合物(固形分50質量%含有) 比較例1~4はノボラック型で比較例5はレゾール型					

[0064] 比較例1〜5の補強用コードについて、実施例1と同様の方法で評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0065] [表6]

	番手 (g/1000)	コード径 (mm)	強度 (N)	強度保持率(%) RT/140	屈曲前の負荷 伸び(%) RT/140	屈曲後の負荷 伸び(%) RT/140	伸び変化率(%) RT/140	接着 強度 (N/25mm)
比較例1	1470	1.07	890	80/88	1.5	1.8/1.8	20/20	161
比較例2	1440	1.06	900	82/45	1.5	1.4/1.6	-7/ 7	228
比較例3	1440	1.04	900	80/46	1.5	1.4/1.6	-7/ 7	209
比較例4	1430	1.06	890	80/79	1.5	1.8/1.8	20/20	168
比較例5	1430	1.05	880	82/55	1.6	1.6/1.8	0/13	225
RT: 室温での試験結果、140: 140℃での試験結果 負荷伸び: コードに対して400Nの負荷を与えたときの伸び 伸び変化率(%): {(屈曲試験前の伸び(%) / 屈曲試験後の伸び(%)) - 1} × 100								

[0066] 表6に示すように、比較例2および3の補強用コードは、高温での屈曲に対する強度保持率が低かった。また、比較例1および4の補強用コードは、寸法安定性が低かった。これに対して、本発明の補強用コードは、屈曲疲労に対する耐性、および寸法安定性がともに高かった。また、比較例5の補強用コードの評価結果に示されるように、レゾールタイプのR-F縮合物を用いた場合には、高温での屈曲に対する強度保持率が低かった。これに対して本発明の補強用コードは、室温および高温での屈曲に対する耐性が高く且つ寸法安定性が高かった。

[0067] 以上のように、本発明の補強用コードで補強されたゴムは、室温および高温下における屈曲に対する耐性が高く、且つ寸法安定性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、ゴム補強用コードの被膜を形成するための組成物、ゴム補強用コード、およびそれによって補強されるゴム製品に適用できる。

請求の範囲

- [1] 第1のゴムのラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシンーホルムアルデヒドの水溶性縮合物とを、固形分に占める割合が、
- 前記第1のゴム 30～95質量%
- 前記フェノール樹脂 0.01～30質量%
- 前記水溶性縮合物 2～15質量%
- となるように含み、
- 前記第1のゴムが、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムであり、
- 前記水溶性縮合物がノボラック型の縮合物であるコード被覆用組成物。
- [2] 前記第1のゴムとは異なる第2のゴムのラテックスを、固形分に占める前記第2のゴムの割合が60質量%以下となるように含む請求項1に記載のコード被覆用組成物。
- [3] 前記第2のゴムのラテックスは、ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジン-ブタジエーン-スチレンターポリマーラテック、イソプレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、およびヨウ素価が120を超えるアクリロニトリル-ブタジエーン共重合体ラテックスからなる群より選ばれた少なくとも1種のラテックスである請求項2に記載のコード被覆用組成物。
- [4] 補強用繊維と前記補強用繊維を覆うように形成された被膜とを備え、
- 前記被膜がコード被覆用組成物で形成された被膜であり、
- 前記コード被覆用組成物は、第1のゴムのラテックスと、フェノール樹脂と、レゾルシンーホルムアルデヒドの水溶性縮合物とを、固形分に占める割合が、
- 前記第1のゴム 30～95質量%
- 前記フェノール樹脂 0.01～30質量%
- 前記水溶性縮合物 2～15質量%
- となるように含み、
- 前記第1のゴムが、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和重合体ゴムであり、
- 前記水溶性縮合物がノボラック型の縮合物であるゴム補強用コード。
- [5] 前記コード被覆用組成物は、前記第1のゴムとは異なる第2のゴムのラテックスを、

固形分に占める前記第2のゴムの割合が60質量%以下となるように含む請求項4に記載のゴム補強用コード。

- [6] 前記第2のゴムのラテックスは、ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ジカルボキシル化ブタジエーン-スチレン共重合体ラテックス、ビニルピリジン-ブタジエーン-スチレンターポリマーラテック、イソプレンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、およびヨウ素価が120を超えるアクリロニトリル-ブタジエーン共重合体ラテックスからなる群より選ばれた少なくとも1種のラテックスである請求項5に記載のゴム補強用コード。
- [7] 前記被膜の質量が、前記補強用繊維の質量の5〜40%の範囲にある請求項4に記載のゴム補強用コード。
- [8] 前記補強用繊維が、ガラス繊維、アラミド繊維および炭素繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の繊維である請求項4に記載のゴム補強用コード。
- [9] 被膜がさらに他の被膜で覆われている請求項4に記載のゴム補強用コード。
- [10] 請求項4に記載のゴム補強用コードで補強されたゴム製品。

[図1]

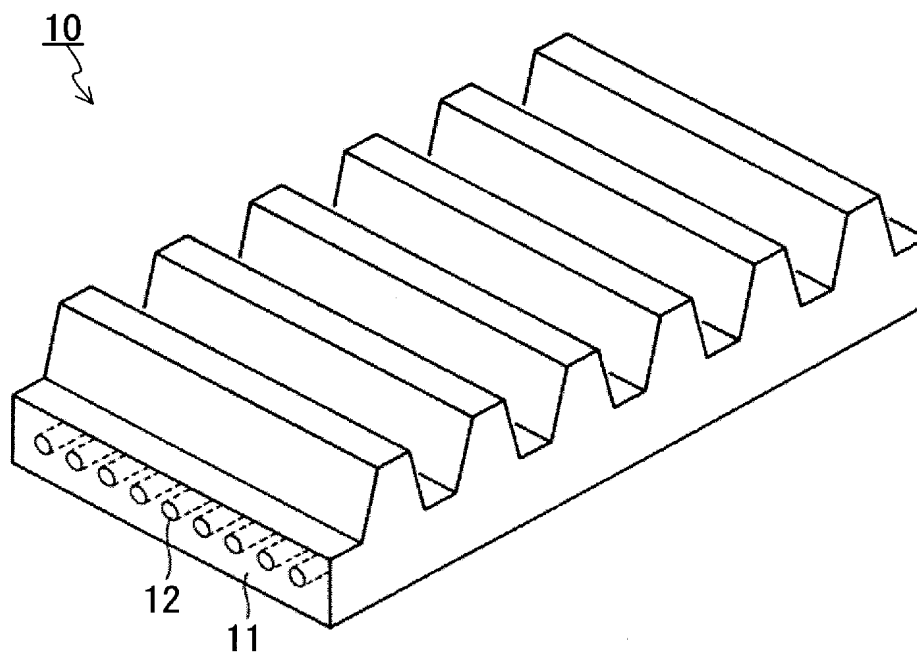


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ D06M15/41, C08L9/04, C08L61/04, D02G3/48, D06M15/693,
D07B1/16//D06M101:00, 101:36, 101:40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ D06M13/00-15/72, C08L9/04, C08L61/04, D02G3/48,
D07B1/16//D06M101:00, 101:36, 101:40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94/12443 A1 (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 09 June, 1994 (09.06.94), Claims 1, 2 & US 5885718 A1 & EP 624557 A1	1-10
Y	JP 6-212572 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 02 August, 1994 (02.08.94), Claim 1; Par. No. [0034] (Family: none)	1-10
Y	JP 2-216281 A (Unitika Ltd.), 29 August, 1990 (29.08.90), Claim 1; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 10 (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2005 (20.06.05)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-146686 A (Toray Industries, Inc.), 29 May, 2001 (29.05.01), Claim 1; Par. No. [0020] (Family: none)	1-10
A	JP 2003-221785 A (Gates Unitta Asia Kabushiki Kaisha), 08 August, 2003 (08.08.03), Claim 1; Par. Nos. [0024], [0030] (Family: none)	1-10
A	JP 2004-68241 A (Asahi Fiber Glass Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1, 2, 4 & EP 1371618 A1 & US 2004-33356 A1	1-10
P,A	JP 2004-100059 A (Honda Motor Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D06M15/41, C08L9/04, C08L61/04, D02G3/48, D06M15/693, D07B1/16 // D06M101:00, 101:36, 101:40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D06M13/00-15/72, C08L9/04, C08L61/04, D02G3/48, D07B1/16 // D06M101:00, 101:36, 101:40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 94/12443 A1 (日本硝子繊維株式会社) 1994. 06. 09, 請求項 1, 2 & US 5885718 A1 & EP 624557 A1	1-10
Y	JP 6-212572 A (日本硝子繊維株式会社) 1994. 08. 02, 請求項 1、【0034】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2-216281 A (ユニチカ株式会社) 1990. 08. 29, 請求項 1、第 2 頁 左下欄第 17 行～右下欄第 10 行 (ファミリーなし)	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

3 2 3 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-146686 A (東レ株式会社) 2001. 05. 29, 請求項 1、【0020】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-221785 A (ドイツ・ユニッタ・アジア株式会社) 2003. 08. 08, 請求項 1、【0024】、【0030】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-68241 A (旭ファイバーグラス株式会社) 2004. 03. 04, 請求項 1, 2, 4 & EP 1371618 A1 & US 2004-33356 A1	1-10
P, A	JP 2004-100059 A (本田技研工業株式会社) 2004. 04. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-10